第28卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.4
2016年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2016

不锈钢表面SiO_2系陶瓷涂层的耐蚀性研究

相 珺[1] 刘尊智[1,2] 张爱民[1] 马胜男[1] 王东宇[1,2]

1. 辽宁工业大学材料科学与工程学院 锦州 121001;
2. 锦州万友机械部件有限公司 锦州 121007

摘要: 采用料浆法在不锈钢基体表面制备了SiO_2系陶瓷涂层。采用X射线衍射仪和金相显微镜分析了不同工艺下陶瓷涂层的物相组成和微观结构,同时研究了陶瓷涂层的致密性和耐蚀性。结果表明:当陶瓷骨料与水玻璃的比例为1∶10时,在850 ℃保温30 min可制备出结构致密、均匀和表面质量良好的陶瓷涂层;SiO_2系陶瓷涂层中既存在晶体结构又存在非晶态结构,其中主要成分为SiO_2-MgO-Cr_2O_3-CaO的S2配方陶瓷涂层中形成了Cr_5O_{12}等新的物相;SiO_2系陶瓷涂层在NaCl溶液中表现出优异的耐蚀性。

关键词: 陶瓷涂层 料浆法 显微结构 致密性 耐蚀性
中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0341-05

Corrosion Resistance of SiO_2-based Ceramic Coating on 304 Stainless Steel

XIANG Jun[1], LIU Zunzhi[1,2], ZHANG Aimin[1], MA Shengnan[1], WANG Dongyu[1,2]

1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China;
2. Jinzhou Wanyou Mechanical Parts Co., Ltd, Jinzhou 121007, China

Abstract: SiO_2-based ceramic coatings were prepared on 304 stainless steel substrate by a two-step process, manely the slurry of the SiO_2-based ceramic was applied and then fired at elevated temperatures. The crystallographic structure and surface morphology of the prepared ceramic coatings were investigated by X-ray diffractormeter and stereomicroscope. In addition, the corrosion resistance of the ceramic coatings is also examined. The results indicate that after fired at 850 ℃ for 30 min, the ceramic coating with composition of 1 ceramic aggregate and 10 sodium silicate (in mass fraction) showed a smooth- and uniform- surface, which composed of both crystalline phase and amorphous phase. Among others there existed a new phase Cr_5O_{12} in the coating of formula S2, whose main components are SiO_2-MgO-Cr_2O_3-CaO. Furthermore, the prepared SiO_2-based ceramic coatingscan significantly enhance the corrosion resistance of the 304 stainless steel in concentrated NaCl solutions.

Key words: ceramic coating, slurry method, microstructure, densification, corrosion resistance

1 前言

随着高新技术的不断发展,要求工程材料必须具备耐高温、耐腐蚀、抗震动和抗疲劳等特性,单纯的金属材料很难满足要求。而在金属材料表面制备陶瓷涂层既可以保留金属材料的各项优良性能,又可使其表面具有陶瓷材料的高熔点、高耐蚀性、高耐磨性和抗氧化性等。获得陶瓷涂层的方法主要有溶胶凝胶法、料浆法、喷涂法和气相沉积法等。而料浆法以其工艺简单、成本低廉、不受场地限制和涂层厚度可控等优点受到越来越多的关注[1-5]。

定稿日期: 2015-09-23
基金项目: 辽宁工业大学人才基金和辽宁省教育厅一般项目(L2015238)资助
作者简介: 相珺,女,1983年生,博士,讲师
通讯作者: 相珺,E-mail: xiangjun1985@126.com,研究方向为功能陶瓷及金属表面改性技术
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.261

本文采用料浆法，以耐蚀性优异的SiO_2、Al_2O_3和Cr_2O_3等为骨料，以水玻璃为粘结剂，在304不锈钢表面制备陶瓷涂层，分别研究了烧结温度和料浆比对涂层质量的影响，并研究了最佳工艺条件下陶瓷涂层的微观结构、致密性及耐蚀性，以期进一步提高304不锈钢的耐蚀性能。

2 实验方法

采用304不锈钢作为基体材料，试样尺寸为25 mm×25 mm×2 mm。预处理过程首先采用去离子水冲洗不锈钢表面；再用砂纸打磨，去除基体表面的氧化层，以增强基体与涂层间的结合强度；将打磨好的不锈钢基体浸入质量分数为3%~5%的NaOH溶液进行碱洗，以清除基体表面的油污，碱洗条件为在80 ℃水浴中浸泡20 min；取出烘干后置于干燥器内备用。

本文根据正交试验法进行涂层配方设计。所使用的原材料粉体SiO_2，MgO，Cr_2O_3，CaO，Al_2O_3和ZnO均为分析纯。其中，CaO含量不应超过18%，MgO含量不应超过15%，最终确定以SiO_2为主要成分的涂层配方如表1所示：

陶瓷涂层材料的制备主要包括：配料、混料、制浆、涂覆、阴干和烧结等步骤。首先，根据各配方成分，用精密电子天平称量各种原料后保存备用。然后，将称量好的陶瓷骨料倒入研钵中研磨，混合均匀。加入适量水玻璃，将骨料与水玻璃充分搅拌，使骨料在水玻璃中分散均匀、无结块或小颗粒。将预处理后的不锈钢基体浸入浆料，使其表面覆盖一层平整、均匀的料浆涂层，并置于室温条件下自然干燥，经多次涂覆后，编号放入电阻炉中，烧结温度分别为750，850，875和900 ℃，保温30 min后随炉冷却至室温取出。

利用ZSA302体视显微镜对涂层表面的气孔、气泡和缩孔等缺陷进行观察。利用水痕扩散法进行致密性测试，以水滴在陶瓷涂层表面完全扩散所用的时间评估陶瓷涂层的致密程度，时间越久表明致密性越好。采用D/Max-2500/PC型X射线衍射仪(XRD) 对陶瓷涂层进行物相分析。衍射仪为Cu K_α靶辐射，衍射角2θ为10°~90°，加速电压为40 kV，电流为100 mA。

耐蚀性测试是分别采用浓度为5%、10%、15%和20%的NaCl溶液作为Cl^-腐蚀液。利用失重百分比来评估涂层的耐蚀性，计算腐蚀速率的公式如下：

$$V=\frac{M_0-M_n}{M_0}\times 100\% \quad (1)$$

其中，M_0为试样腐蚀前的质量 (g)，M_n为试样腐蚀n d后的质量 (g)，n取1~7。

表1 SiO_2系陶瓷涂层配方

Table 1 Formulations of ceramic coatings of SiO_2-based

(mass fraction / %)

Fermulation	SiO_2	MgO	Cr_2O_3	CaO	Al_2O_3	ZnO
S1	30	15	15	20	10	10
S2	30	28	10	16	8	8
S3	30	30	8	16	8	8
S4	30	28	8	14	10	10

3 结果与讨论

3.1 配方成分对陶瓷涂层的影响

SiO_2系陶瓷涂层由多种氧化物混合烧结而成，不同氧化物在陶瓷涂层中所起的作用不同，SiO_2主要是提高熔融温度、黏度和化学稳定性，并降低膨胀系数；Al_2O_3除了可以提高化学稳定性和降低膨胀系数外，还可以提高硬度和弹性，且SiO_2和Al_2O_3的分子比控制在7~10之间可得光泽釉，3~4之间时可得无光釉；CaO能改善坯体和釉的结合性能，提高釉的弹性、硬度和光泽，但用量超过18%时会使玻璃结晶倾向增加；MgO可以降低膨胀系数，提高弹性，促进中间层形成，减少釉碎裂倾向，但用量超过15%时又会降低其助熔作用，使釉面光泽变差；ZnO可使釉的机械强度和热稳定性能良好，调整热膨胀系数，但用量过多则易产生析晶[6-11]；Cr_2O_3的加入可以提高釉的耐碱性和耐磨性。

为了确定最佳配方，按表1中配方在相同的烧结温度、保温时间和冷却制度下制备了陶瓷涂层，并使用体式显微镜观察涂层的表面形貌，结果如图1所示。由图1a可以看出，涂层比较平整光滑，空隙较少且小；图1b中的涂层出现了少量封闭气泡；由图1c可以看出，S4配方制备出的涂层出现了部分剥落；图1d) 为经过打磨的不锈钢基体，条纹是打磨留下的痕迹。总体而言，除配方为S1的涂层全部发生剥落而无法进行观察外，SiO_2系涂层表面均较为平整致密，空隙呈圆形，分布比较均匀。但S1、S4配方相比S2、S3配方呈现出难烧结、易脱落、缺陷多、质量差等问题，因此选择S2、S3配方进行后续性能测试。

3.2 烧结温度对陶瓷涂层的影响

为了考察烧结温度对SiO_2系陶瓷涂层的影响，选取S2配方制备陶瓷涂层。烧结温度分别为750，850，875和900 ℃，保温时间均为30 min，随炉冷却至室温，观察各样品在不同烧结温度下的烧成情况。

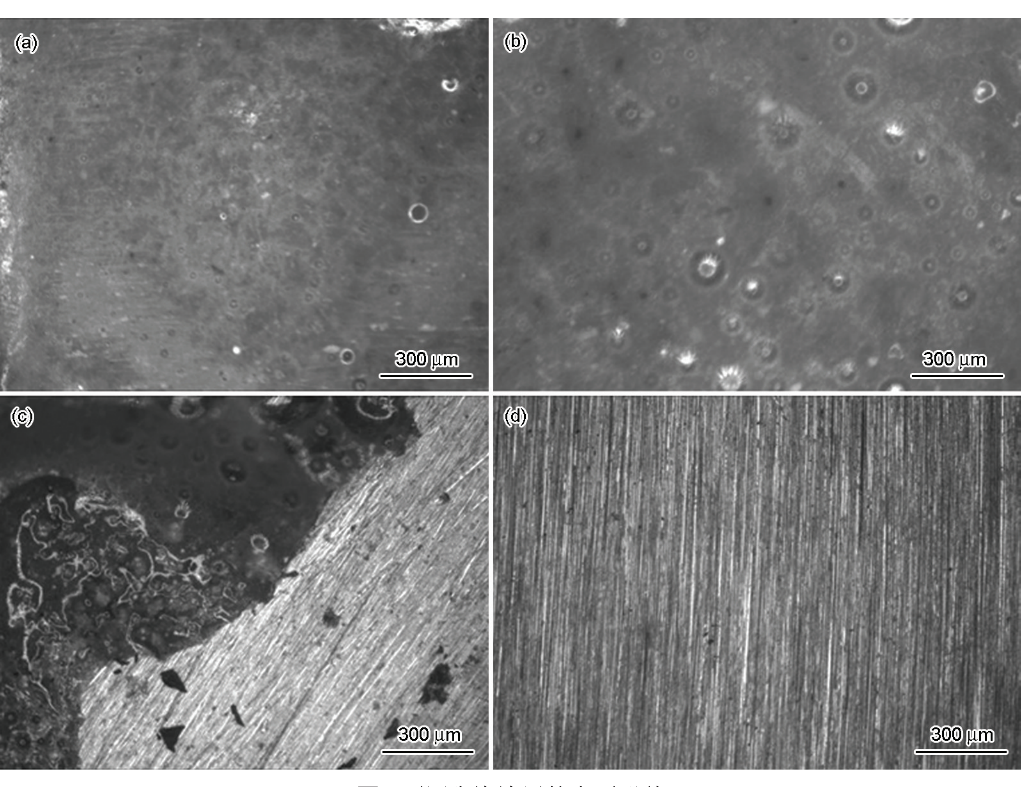


图1 不同陶瓷涂层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of different ceramic coatings: (a) formulation of S2; (b) formulation of S3; (c) formulation of S4; (d) stainless steel substrates

S2涂层配方在750 ℃下烧结30 min后出现剥落、欠烧、缩孔严重等缺陷；而经850和875 ℃时烧结30 min后，获得的涂层与基体结合良好，且表面比较平整光滑；当烧结温度为900 ℃时，发生过烧，表面凹凸不平并产生缩边、大量气孔等缺陷。

烧成温度直接关系到涂层的质量与缺陷的产生。烧结温度过低，如750 ℃，涂层不能很好熔融、玻璃化，导致涂层容易形成气孔、裂纹等未烧透缺陷。烧结温度过高，如900 ℃，涂层易剥落，基体出现氧化黑斑，未剥落的涂层也存在大缩孔、流釉等缺陷，不能得到性能良好的涂层。只有合适的烧结温度，涂层既能够充分熔融，具有适当的粘度和表面张力，在不锈钢基体表面较好铺展，又不至于产生流釉、过烧等缺陷。考虑能源成本和高温对不锈钢基体的性能影响，实验选取850 ℃为最佳烧结温度。

3.3 料浆比对陶瓷涂层的影响

料浆在不锈钢表面需要经历润湿和铺展才可形成料浆涂层，为了使料浆在涂覆过程中粘附在不锈钢基体表面并使其与基体结合牢固，料浆需要能够很好的润湿不锈钢基体。涂料密度越大，粘度越大，料浆内部结构越致密，表面张力越大，润湿角越大，润湿性越差。因此配制合适料浆比的料浆对表面涂覆有很重要的意义。

取S2配方原料，以1 g的粉料分别与4，7，10和20 mL水玻璃制成料浆，在850 ℃的烧结温度下，保温30 min，随炉冷却至室温后观察陶瓷涂层的表面形貌。

当料浆比为1∶4和1∶7时，干燥过程中的水蒸气不易排出，存积于涂层，使干燥后的涂覆层留有鼓包、气孔和裂纹等缺陷，导致涂层厚度明显增加，部分试样还出现未烧透现象，发生涂层的脱落；随着水玻璃加入量的提高，料浆的粘度逐渐降低，当料浆比为1∶10时，在不锈钢基体表面得到的涂覆层平整均匀，且缺陷较少；当料浆比为1∶20时，由于料浆与不锈钢表面摩擦力小，在重力和料浆表面张力作用下，部分试样出现了流浆现象，料浆从金属基体表面流失，导致涂层不均匀或难以涂覆，烧结后所形的涂层较薄，且易出现点蚀和黑斑，加速了不锈钢基体的氧化，从而使涂层失效。因此，本实验确定的最佳料浆比为1∶10。

3.4 XRD分析

将S2和S3配方制成浆料涂覆于基体上加热到850 ℃，保温30 min制备陶瓷涂层。采用XRD分析不同配方的物相组成，结果如图2所示。从图中可以看出，SiO_2系陶瓷涂层的XRD谱中既存在弥散峰又存在尖锐的衍射峰，表明陶瓷涂层中既存在非晶态结构，又存在晶体结构，弥散峰是部分氧化物经过热化学作用形成的非晶态玻璃相。对比XRD标准

卡片可知，S2配方的陶瓷涂层中含有SiO_2、Cr_5O_{12}和Cr_2O_3相，说明在烧结过程中，氧化物间发生反应，生成了新相Cr_5O_{12}，而S3配方的陶瓷涂层中含有SiO_2、Cr_2O_3、MgO和CaO相。

3.5 陶瓷涂层的致密性

将S2配方制成浆料涂覆于不锈钢基体表面，在烧结温度850 ℃下，保温30 min后制得陶瓷涂层。通过水痕扩散法测试可知，不同试样的扩散时间分别为680，690，702和650 s，即水滴在SiO_2系陶瓷涂层上的平均扩散时间约为695 s。由此可知，SiO_2系陶瓷涂层经过高温热处理后，表面较为致密光滑，可能存在少量微孔，水通过微孔在其表面扩散十分缓慢，涂层致密性良好。

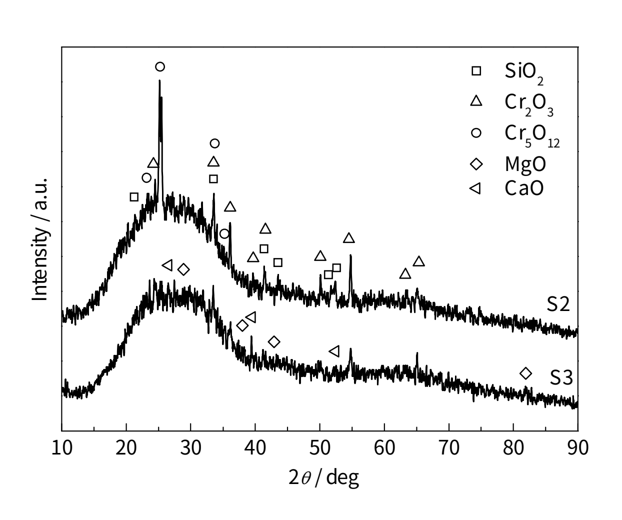


图2 陶瓷涂层的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of ceramic coatings

3.6 陶瓷涂层在NaCl中的耐蚀性

耐蚀性测试选择质量分数分别为5%、10%、15%和20%的NaCl溶液。

试样在5%NaCl溶液中的质量损失速率如图3a所示，陶瓷涂层的失重在前期比较平缓，在腐蚀时间为5 d时，失重开始明显增加。这是由于腐蚀介质需要同时通过涂层和不锈钢基体表面氧化层才能与不锈钢发生腐蚀反应，而腐蚀液浓度较低，导致前期腐蚀速率较慢。当腐蚀到第7 d时，不锈钢失重接近0.1%，而陶瓷涂层试样失重0.066%，陶瓷涂层的耐腐蚀性约为不锈钢基体的1.5倍。

图3b是试样在10%NaCl溶液中的质量损失速率，在腐蚀液浓度增加的情况下，导致前期浸泡时的腐蚀速率明显加快。陶瓷涂层失重变化接近于线性变化，而不锈钢基体失重变化曲线斜率较大，可见陶瓷涂层试样的耐蚀性高于不锈钢基体。腐蚀到第7 d时，不锈钢失重达1.2%，而陶瓷涂层试样

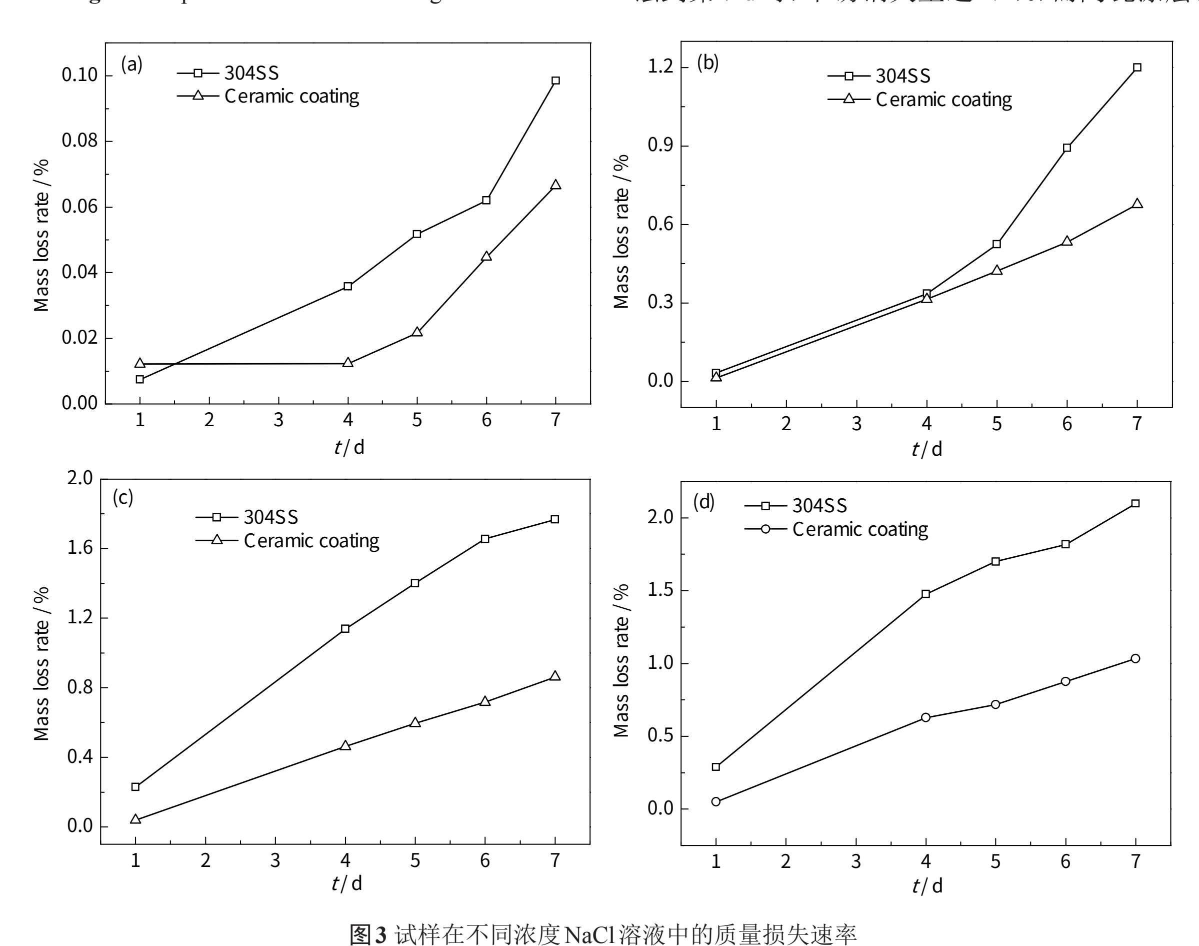


图3 试样在不同浓度NaCl溶液中的质量损失速率

Fig.3 Mass loss rate of samples in different concentration of NaCl solution: (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%

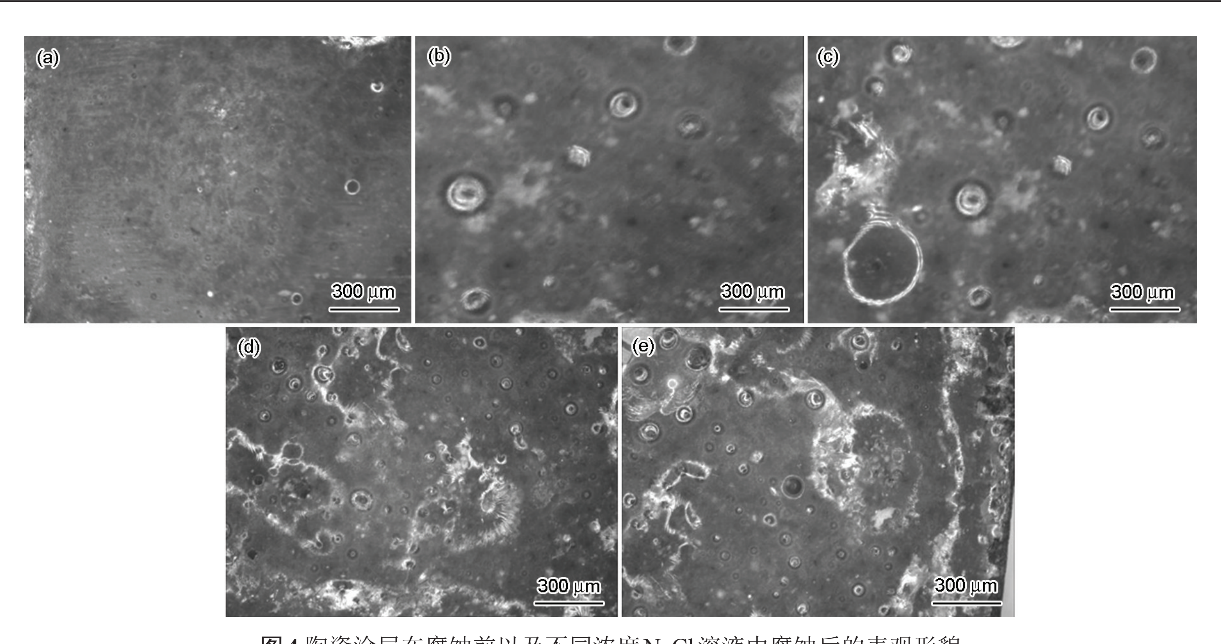


图4 陶瓷涂层在腐蚀前以及不同浓度NaCl溶液中腐蚀后的表观形貌

Fig.4 Surface morphologies of different ceramic coatings before (a) and after corrosion 5% (b), 10% (c), 15% (d) and 20% (e) NaCl solutions

失重0.67%，陶瓷涂层试样的耐腐蚀性大约为不锈钢基体的1.7倍。

由图3c和d可知，随着腐蚀液浓度的增加，试样腐蚀速率明显增加。当腐蚀液浓度达到15%和20%时，陶瓷涂层试样和不锈钢基体试样失重均接近于线性变化，但是陶瓷涂层试样失重曲线斜率明显低于不锈钢基体试样的失重曲线斜率，说明不锈钢基体腐蚀的速度明显高于陶瓷涂层试样。在腐蚀液浓度为15%时、腐蚀7 d后，不锈钢失重达1.76%，而陶瓷涂层试样失重0.86%；在腐蚀液浓度为20%时、腐蚀7 d后，不锈钢失重达2.10%，而陶瓷涂层试样失重1.03%。可见，当腐蚀液浓度达到15%和20%时陶瓷涂层试样的耐腐蚀性约为不锈钢基体的2倍。这是因为在腐蚀过程中，腐蚀介质首先通过涂层间隙渗透，将陶瓷涂层中的杂质及部分氧化物腐蚀，进而扩大孔隙，加快腐蚀过程。当腐蚀介质扩散至陶瓷涂层与不锈钢的界面结合层时，产生的腐蚀产物增多，阻塞腐蚀通道，随着腐蚀过程的进行，溶液中的Cl^-渗透吸附于腐蚀产物与界面氧化层，破坏瓦解腐蚀产物与界面氧化层，使腐蚀通道畅通，腐蚀得以继续。

图4是试样在不同浓度的NaCl溶液中腐蚀后的表观形貌。在腐蚀前，陶瓷涂层试样表面缺陷较少、比较光滑和平整。随着腐蚀液浓度的增加，孔隙数量增多、孔隙面积扩大，腐蚀的范围明显增加。由图4d和e可以看出，试样表面出现凹凸不平现象，而且缺陷总面积增大。

4 结论

(1) 采用料浆法在不锈钢基体表面制备了结构致密均匀、表面质量良好的SiO_2系陶瓷涂层。

(2) SiO_2系陶瓷涂层中既存在晶体结构又存在非晶态结构，其中主要成分为SiO_2-MgO-Cr_2O_3-CaO的S2配方陶瓷涂层中形成了Cr_5O_{12}等新的物相。

(3) SiO_2系陶瓷涂层在NaCl溶液中表现出优异的耐蚀性。

参考文献

[1] 管相杰. 金属基陶瓷涂层的制备及耐磨、耐腐蚀性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2008

[2] 张景德, 尹衍升, 李静等. 陶瓷涂层材料的应用与发展 [J]. 机械工程材料, 2002, 26(11): 5

[3] 徐昌盛. 合金结构钢、不锈钢及其表面陶瓷涂层耐蚀性能研究 [D]. 北京: 机械科学研究总院, 2012

[4] 周健儿, 李家科, 江伟辉. 金属基陶瓷涂层的制备、应用及发展 [J]. 陶瓷, 2004, 25(3): 179

[5] 李秀燕, 潘俊德. 金属基陶瓷涂层的制备和应用 [J]. 国外金属热处理, 2000, 21(5): 43

[6] 盛长松, 陈颖锋, 李选婷等. 碳钢表面金属陶瓷涂层技术的研究与应用 [J]. 炼油技术与工程, 2008, 38(7): 28

[7] 刘建. 不锈钢基体表面陶瓷涂层的制备及性能表征 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011

[8] 马壮, 曲文超, 李智超. 热化学反应喷涂Al_2O_3基复合陶瓷涂层的制备及其性能 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1093

[9] 刘属兴, 孙再清. 陶瓷釉料配方及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007

[10]李青, 陈艳. 金属陶瓷涂层耐蚀性能研究 [J]. 材料保护, 2000, 33 (5): 47

[11] 李青, 陈艳. 金属陶瓷涂层耐蚀性能及影响因素的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(3): 167

